

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269336
(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08L 33/08
B29C 43/02
C08K 5/378
// B29K 33:00
B29K105:24

(21)Application number : 10-090858

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD
NOK CORP

(22)Date of filing : 19.03.1998

(72)Inventor : MORIYAMA IWAO
KUZUMAKI YOSHIHIRO
SATO TAKESHI

(54) ACRYLIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic elastomer composition further improved in compression set characteristic.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding a carboxyl a carboxyl group-containing acrylic elastomer with a mercaptobenzimidazole. As for a vulcanization system for the composition, there is used a combination of a vulcanizing agent - a vulcanization accelerator, viz., a combination of either (1) a multifunctional isocyanate compound - a quaternary osmium salt, ternary amine or ternary phosphine, or (2) a diamine compound - a guanidine, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undecene-7,1,5-diazabicyclo[4,3,0]nonene-5 or the salt thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3717302

[Date of registration] 09.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269336

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 33/08

C 0 8 L 33/08

B 2 9 C 43/02

B 2 9 C 43/02

C 0 8 K 5/378

C 0 8 K 5/378

// B 2 9 K 33:00

105:24

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 17 頁)

(21)出願番号

特願平10-90858

(22)出願日

平成10年(1998)3月19日

(71)出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 守山 五輪夫

茨城県高萩市安良川36

(72)発明者 葛巻 義宏

茨城県北茨城市磯原町豊田30

(72)発明者 佐藤 健

神奈川県藤沢市葛原1080-4

(74)代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 アクリル系エラストマー組成物

(57)【要約】

【課題】 アクリル系エラストマー組成物であって、その圧縮永久歪特性を更に改善せしめたものを提供する。

【解決手段】 カルボキシル基含有アクリル系エラストマーにメルカプトベンツイミダゾール類を配合したアクリル系エラストマー組成物。その組成物の加硫系としては、(1)多官能性イソシアネート化合物-4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類、あるいは(2)ジアミン化合物-グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩よりなる加硫剤-加硫促進剤の組合せが用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基含有アクリル系エラストマーにメルカプトベンツイミダゾール類を配合してなるアクリル系エラストマー組成物。

【請求項2】 カルボキシル基含有アクリル系エラストマーが脂肪族不飽和ジカルボンモノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマーである請求項1記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項3】 加硫剤としての多官能性イソシアネート化合物および加硫促進剤としての4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類が配合された請求項1または2記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項4】 加硫剤としてのジアミン化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩が配合された請求項1または2記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載のアクリル系エラストマー組成物の加硫物よりなるシール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル系エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、圧縮永久歪特性にすぐれたシール材などを与え得るアクリル系エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、家電、各種機械等の諸分野における技術進捗に伴ない、これらの関連部品に使用されるゴム材料について要求される特性も多岐にわたっている。耐熱性、耐寒性および耐油性が同時に要求される用途に用いられているアクリル系エラストマーについても、特にガスケット、Oリング、パッキン等のシール材料として用いられる場合には、圧縮永久歪特性に対する要求が年々高まってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は先に、常態物性、耐熱性、圧縮永久歪特性などを低下させることなく、耐スコーチ性を改善せしめるために、カルボキシル基含有アクリル系エラストマーに、加硫剤としての多官能性イソシアネート化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類を配合したアクリル系エラストマー組成物(特願平9-279958号)あるいは耐スコーチ安定性および圧縮永久歪特性を改善せしめるために、不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマーに、ジアミン化合物加硫剤、グアニジン化合物加硫促進剤およびベンゾチアゾリルスルフェンアミド系化合物加硫促進剤を配合したアクリル系エラストマー組成物(特願平9-316300号)をそれぞれ提案している。

【0004】本発明の目的は、アクリル系エラストマー

組成物であって、その圧縮永久歪特性を更に改善せしめたものを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、カルボキシル基含有アクリル系エラストマーにメルカプトイミダゾール類を配合したアクリル系エラストマー組成物によって達成される。

【0006】その組成物の加硫系としては、(1)多官能性イソシアネート化合物-4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類、あるいは(2)ジアミン化合物-グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩よりなる加硫剤-加硫促進剤の組合せが用いられる。

【0007】

【発明の実施の形態】カルボキシル基を架橋サイトとするアクリル系エラストマーは、アルキルアクリレートおよびアルコキシアルキルアクリレートの少くとも一種を主成分とし、これにカルボキシル基含有不飽和化合物を共重合させたものである。

【0008】アルキルアクリレートとしては、炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-またはイソプロピルアクリレート、n-またはイソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等が用いられ、耐寒性および耐油性のバランスの上からn-エチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好んで用いられる。

【0009】アルコキシアルキルアクリレートとしては、炭素数2~8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレート、例えばメトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート等が用いられ、耐寒性および耐油性のバランスの点からは2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが好んで用いられる。

【0010】これらのアルキルアクリレートまたはアルコキシアルキルアクリレートは、モノマー混合物中約20~99.9重量%、好ましくは約40~99重量%の割合で共重合反応に用いられ、共重合反応の重合率が約90%以上であるので、モノマー混合割合がほぼ共重合割合となる。

【0011】カルボキシル基含有不飽和化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸またはモノメチルマレエート、モノエチルマレエート、モノn-プロピルマレエート、モノイソプロピルマレエート、モノn-ブチルマレエート、モノイソブチルマレエート、モノメチ

ルフマレート、モノエチルフマレート、モノ-n-プロピルフマレート、モノイソプロピルマレート、モノ-n-ブチルフマレート、モノメチルイタコネート、モノエチルイタコネート、モノ-n-プロピルイタコネート、モノ-n-ブチルイタコネート、モノメチルシトラコネート、モノエチルシトラコネート、モノ-n-プロピルシトラコネート、モノイソプロピルシトラコネート、モノ-n-ブチルシトラコネート、モノイソブチルシトラコネート等の脂肪族不飽和ジカルボン酸モノエステルが用いられ、好ましくはモノ-n-ブチルマレート、モノエチルフマレート、モノ-n-ブチルフマレートが用いられる。これらのカルボキシル基含有不飽和化合物は、モノマー混合物中約0.1~15重量%、好ましくは約1~10重量%の割合で用いられ、共重合せしめる。これ以下の共重合割合では、加硫が不十分となって、圧縮永久歪特性が低下するようになり、一方これ以上の割合で共重合させると、スコッチし易くなる。

【0012】脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマー中には、その特性を阻害しない範囲内(約30重量%以下)で、他のビニルまたはオレフィン単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ビベリレン、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン等を共重合させることもできる。

【0013】また、必要に応じて、混練加工性、押出加工性などを改善する目的で、多官能性不飽和単量体またはオリゴマー、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等を、約1重量%以下共重合反応に供することもできる。

【0014】第1の加硫系にあっては、これらの各成分の共重合体であるアクリル系エラストマーに、多官能性ポリイソシアネート化合物加硫剤および加硫促進剤が添加される。

【0015】多官能性ポリイソシアネート化合物としては、例えばo-トルイレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシ

リレンジイソシアネート、トリス(p-イソシアネートフェニル)チオホスファイト、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、クロロフェニルジイソシアネート、ジメトキシジフェニルジイソシアネート、ジメチルジフェニレンジイソシアネート、テトラメチルジフェニレンジイソシアネート、ジフェニルジフェニレンジイソシアネート、ジクロロジフェニレンジイソシアネート、ジメトキシジフェニレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、N,N'-(4,4'-ジメチル-3,3'-ジフェニルジイソシアネート)ウレジオン、4,4'-トリメチル-3,3'-トリイソシアネート-2,4,6-トリフェニルシアヌレート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ブロックドイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0016】これらの多官能性ポリイソシアネート化合物は、少なくとも一種がアクリル系エラストマー100重量部当たり約0.1~10重量部、好ましくは約0.2~5重量部の割合で用いられる。使用割合がこれ以下では十分なる圧縮永久歪特性が得られず、一方これより多い割合で用いられると、常態物性や耐熱性が低下するようになる。

【0017】多官能性ポリイソシアネート化合物加硫剤と併用される加硫促進剤としては、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類の少くとも一種が用いられる。

【0018】4級オニウム塩は、次のような一般式で表わされる。

(R₁R₂R₃R₄N)⁺X⁻ または (R₁R₂R₃R₄P)⁺X⁻
R₁~R₄:炭素数1~25のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内2~3個がNまたはPと共に複素環構造を形成することもできる。

X⁻:Cl⁻、Br⁻、I⁻、HSO₄⁻、H₂PO₄⁻、RCOO⁻、ROSO₃⁻、CO₃⁻等のアニオン

【0019】具体的には、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルクロライド、テトラエチルアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジウムブロマイド、セチルピリジウムサルフェート、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアンモニウムボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムクロライド、5-ベンジル

-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムテトラフル
オロボレート等の4級アンモニウム塩類、またはテトラ
フェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニ
ルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホス
ホニウムクロライド、トリフェニルメチルホスホニウム
クロライド、トリフェニルメチルカルボニルメ
チルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカ
ルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチル
ベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチル
ホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニ
ウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムクロライ
ド、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフ
ェート等の4級ホスホニウム塩類が用いられる。

【0020】3級アミン類としては、例えばトリエチル
アミン、トリブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルア
ミン、ジメチルラウリルアミン、テトラメチルエチレン
ジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、テトラメ
チルヘキサメチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジリア
ミン、トリフェニルアミン、トリエチレンジアミン、ヘ
キサメチレンテトラミン、ペンタメチルジエチレントリ
アミン、ヘキサメチルトリエチレントトラミン、1,8-ジ
アザ-ビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、N,N-ジメチルアニ
リン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジンおよびその置換
体、ピロールおよびその置換体、メチルモルホリン、エ
チルモルホリン、ジメチルピペラジン、ジエチルピペラ
ジン等が用いられる。

【0021】また、3級ホスフィンとしては、例えばト
リフェニルホスフィン、トリ(メチルフェニル)ホスフ
ィン等が用いられる。

【0022】これらの加硫促進剤は、アクリル系エラス
トマー100重量部当り約0.5~15重量部、好ましくは約1
~10重量部の割合で用いられる。使用割合がこれより少
ないと、加硫が不十分となって圧縮永久歪特性が低下す
るようになり、一方これよりも多い割合で用いられても
加硫が阻害され、圧縮永久歪特性が低下するようにな
る。

【0023】第2の加硫系にあっては、カルボキシル基
含有アクリル系エラストマーには、ジアミン化合物加硫
剤および加硫促進剤が配合される。

【0024】ジアミン化合物加硫剤としては芳香族ジア
ミン化合物が好ましく、例えば4,4'-メチレンジアニリ
ン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニル
エーテル、p-フェニレンジアミン、p,p'-エチレンジア
ニリン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジア
ニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジア
ニリン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジ
アミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェ
ノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキ
シ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)
フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)

ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]
エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]
ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキ
シ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン
等が用いられ、好ましくはp-ジアミノ置換体が用いられ
る。これらの芳香族ジアミン化合物以外にも、例えばヘ
キサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバ
メート、ヘキサメチレンジアミン-シナムアルデヒド
付加物、ヘキサメチレンジアミンベンゾエート塩、N,
N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン、ジアミ
ノ変性シロキサン等の脂肪族ジアミン化合物、4,4'-メ
チレンビスシクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノ-3-メ
チルジシクロヘキシル)メタン、4,4'-メチレンビスシ
クロヘキシルアミン-シナムアルデヒド付加物等の脂
環状ジアミン化合物あるいはジアミン変性ポリシロキサ
ン等を用いることもできる。

【0025】これらのジアミン化合物加硫剤の少くとも
一種は、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー10
0重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.2~4重量
部、更に好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられ
る。この割合がこれより少ないと加硫が不十分となっ
て、圧縮永久歪特性の改善効果が得られず、一方これ以
上の割合で用いられるとスコッチし易くなる。

【0026】ジアミン化合物加硫剤と併用される加硫促
進剤としては、グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,
4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-
5またはこれらの塩類が用いられる。グアニジン類とし
ては、例えばグリニジン、アミノグアニジン、1-フェニ
ルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、トリフェニ
ルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,1,
3,3-テトラエチルグアニジン、1-ベンジル-2,3-ジメチ
ルグアニジン、1,3-ジ-o-トリルグアニジン、n-デシル
グアニジン、メチロールグアニジン、ジメチロールグア
ニジン、シアノグアニジン、1,6-グアニジノヘキサン、
グアニル尿素、ビグアニジド、1-o-トリルビグアニド、
ジカテコールボレートのジ-o-トリルグアニジル塩等が
用いられ、好ましくはジフェニルグアニジン、1-o-トリ
ルグアニジンが用いられる。

【0027】これらの加硫促進剤の少くとも一種は、カ
ルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当
り約0.1~10重量部、好ましくは約0.3~6重量部、更に
好ましくは約0.5~4重量部の割合で用いられる。この割
合がこれより少ないと加硫が不十分となって圧縮永久歪
特性が低下するようになり、一方これ以上の割合で用い
られても加硫が阻害され、十分なる圧縮永久歪特性が得
られなくなる。

【0028】本発明に係るアクリル系エラストマー組成
物の特徴成分であるメルカプトベンツイミダゾール類と
しては、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプ
トメチルベンツイミダゾール等が挙げられ、これらはカ

ルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。使用割合がこれよりも少ないと、目的とする圧縮永久歪特性の改善効果が得られず、一方これ以上の割合で用いられても格別効果が上らず、不経済になる。

【0029】以上の各成分に加えて、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り、老化防止剤が約0.5~5重量部の割合で、また滑剤が約0.1~5重量部の割合で配合されて用いられることが好ましい。老化防止剤としては、例えば4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等によって代表されるアミン系または2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)等によって代表されるフェノール系のものが好んで用いられる。また、滑剤としては、ステアリン酸、リン酸エステル化合物、有機シリコン化合物、高級脂肪酸エステル、モノアミド型高級脂肪酸等が用いられる。

【0030】以上の各成分を含有するアクリル系エラストマー組成物中には、更に補強剤、充填材、安定剤、可塑剤、加工助剤等が必要に応じて添加され、組成物の調製は、オープンロール、バンバリーミキサ、ニーダ等の混練機を用いて行われる。調製された組成物は、約150~200℃で約1~30分程度行われるプレス加硫および約150~180℃で約1~16時間程度行われるオープン加硫(二次加硫)によって加硫される。その加硫成形は、圧縮成形法、射出成形法、トランスファ成形法などによって行われる。

【0031】

【発明の効果】本発明に係るアクリル系エラストマー組成物は、圧縮永久歪特性の点ですぐれており、また耐金属腐食性の点でも問題がないので、ガスケット、Oリング、パッキン、オイルシール等のシール材または各種ホ*

実施例1

アクリルエラストマーA	100部
ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
FEFカーボンブラック	65部
ヘキサメチレンジイソシアネート	1部
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	4部
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1部

以上の各配合成分をオープンロールで混練し、得られた組成物について180℃、8分間のプレス加硫および175℃、4時間のギャオープン中での二次加硫を行った。

【0036】得られたOリング(径3.5mm)について、JIS K-6301に準じて150℃、70時間、25%圧縮の条件下での圧縮永久歪を測定した。

【0037】比較例1

実施例1において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾール

※

ース等の加硫成形材料として有効に用いることができる。特に、小線径のシール材にあっても、良好な圧縮永久歪特性を示すことが特筆される。

【0032】本発明のアクリル系エラストマー組成物の特徴的な成分であるメルカプトベンツイミダゾール類は、ゴム工業では老化防止剤として用いられていることは周知である。しかしながら、その作用は、高温下で発生する各種ラジカルによる酸化の防止あるいは発生する過酸化物の安定化に寄与し、老化前後の破断時強度や破断時伸びの変化を抑制することにある。本発明においては、メルカプトベンツイミダゾール類をカルボキシル基含有アクリルエラストマーに配合したとき、その加硫物の圧縮永久歪特性を改善し得るという全く新たな知見に基いている。

【0033】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0034】参考例1

温度計、攪拌機、窒素ガス導入管および減圧装置を備えたセバラブルフラスコ中に、水150部(重量、以下同じ)、ラウリル硫酸ナトリウム5.5部ならびにエチルアクリレート10部、*n*-ブチルアクリレート46部、2-メトキシエチルアクリレート40部およびモノエチルマレエート4部よりなる単量体混合物100部を仕込み、脱気および窒素ガス置換をくり返して系内の酸素を十分に除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部および第3ブチルハイドロパーオキシド0.005部を加え、室温条件下で重合反応を開始させ、重合転化率が90%に達する迄反応を継続した。得られた水性ラテックスを塩化ナトリウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥して、モノエチルマレエート共重合アクリルエラストマー(アクリルエラストマーA)を得た。

【0035】

※	100部
※	1部
※	2部
※	65部
※	1部
※	4部
※	1部

※ールが用いられなかった。

【0038】実施例2~4、比較例2~4

実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が用いられた。なお、実施例2および比較例2では、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン量が3部に変更された。

配合成分(部)

実-2 比-2 実-3 比-3 実-4 比-4

(6)

特開平11-269336

9					10
ヘキサメチレンジイソシアネート	0.6	0.6	0.6	0.6	
ジメチルジフェニレンジイソシアネート					0.8 0.8
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン					2 2
ジメチルベンジルアミン	1	1			
セチルジメチルベンジルアンモニウム クロライド			3	3	
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1		1		1

【0039】以上の各実施例および対応する各比較例に *

ついで、圧縮永久歪の測定結果は、次の表2に示され *

表2

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
1	25	1	29
2	19	2	23
3	21	3	26
4	20	4	24

【0040】実施例5～7、比較例5～8

実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が *

※用いられた。なお、比較例6では、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン量が 部に変更された。

表3

配合成分(部)	実施例			比較例			
	5	6	7	5	6	7	8
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	2	2	2	2	2	2	2
エチレンビスステアロアミド	1	1	1			1	1
2-メルカプトベンツイミダゾール	1	2					
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール			1				
トリブチルチオ尿素						1	
トリス(ノニルフェニル)ホスファイト							1

【0041】以上の実施例5および比較例5～8について★30★の圧縮永久歪の測定結果は、次の表4に示される。

表4

例	圧縮永久歪(%)
実施例5	12
＃ 6	11
＃ 7	12
比較例5	17
＃ 6	18
＃ 7	20
＃ 8	18

【0042】実施例8～16

実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

40☆ミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が用いられた。

表5

配合成分(部)	実施例									
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	1	0.7	0.7					1	1	
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン		2	2	2	2	0.5	0.5			
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル]ヘキサフルオロプロパン				2						

11		12
4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)	1.2	
ジアニリン		
ヘキサメチレンジアミンカーバメート	1	
N,N-ジシナミリデン-1,6-ヘキサン		1
ジアミン		
ジカテコールボレートのジ-o-トリル		3.9
グアニジン塩		
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル	0.5	0.5
スルフェンアミド		
N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリル	1	
スルフェンアミド		
1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7	0.2	
1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5		0.2

【0043】比較例9

実施例8において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0044】比較例10

実施例9において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0045】比較例11

実施例10において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0046】比較例12

実施例11において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0047】比較例13

実施例12において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

*【0048】比較例14

実施例13において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0049】比較例15

実施例14において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

20 【0050】比較例16

実施例15において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0051】比較例17

実施例16において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0052】以上の実施例8~16および対応する比較例9~17についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表6に示される。

*

表6

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
8	17	9	21
9	13	10	18
10	12	11	19
11	11	12	17
12	11	13	16
13	20	14	25
14	20	15	26
15	19	16	24
16	18	17	23

【0053】参考例2~9

次の表7に示されるような割合の単体混合物100部を用い、参考例1と同様の共重合反応を行ない、不飽和ジカ

40×ルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリルエラストマー(アクリルエラストマーB~I)を得た。

表7

[単体混合物:部]	参考例							
	2	3	4	5	6	7	8	9
エチルアクリレート	47.5	41	41	47	45	65.5	30	
n-ブチルアクリレート	30	30	30	30	30	32		47.5
2-メトキシエチルアクリレート	20	20	20	20	22.5		67	50
スチレン				3				

13		14
モノエチルマレート	2.5	
モノn-ブチルマレート		2.5 2.5 3 2.5
モノエチルマレエート	9	
モノn-ブチルマレエート	6	
モノメチルイタコネート	3	
[アクリルエラストマー]		
略号	B C D E F G H I	

【0054】

実施例17

アクリルエラストマーB	100部
ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
FEFカーボンブラック	65部
N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン	1部
ジ-o-トリルグアニジン	4部
2-メルカプトベンツイミダゾール	1部

【0055】以上の各配合成分を用い、実施例1と同様に、混練、加硫および圧縮永久歪の測定が行われた。

【0056】比較例18

実施例17において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0057】実施例18

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーCが用いられた。

【0058】比較例19

実施例18において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0059】実施例19

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーDが用いられた。

【0060】比較例20

実施例19において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0061】実施例20

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーEが用いられた。

【0062】比較例21

実施例20において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0063】実施例21

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーFが用いられた。

【0064】比較例22

実施例21において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0065】実施例22

*

表8

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
17	17	18	21
18	20	19	25

* 実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーGが用いられた。

【0066】比較例23

20 実施例22において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0067】実施例23

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーHが用いられた。

【0068】比較例24

実施例23において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0069】実施例24

30 実施例17において、アクリルエラストマーBの代りにアクリルエラストマーIが、またN,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミンの代りに4,4'-ジアミノジフェニルエーテルがそれぞれ同量用いられた。

【0070】比較例25

実施例24において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0071】実施例25

40 実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、エチレン-アクリル酸エステル-マレイン酸モノエステル系3元共重合体(デュボン社製品Vamac HQ)が同量用いられた。

【0072】比較例26

実施例25において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0073】以上の実施例17~25および対応する比較例18~26についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表8に示される。

19	18	20	21
20	16	21	20
21	15	22	20
22	13	23	18
23	14	24	19
24	18	25	22
25	20	26	26

【0074】注)

4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン：大内新興化学製品ノクラックCD

FEFカーボンブラック：東海カーボン製品シートGS O

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル：和歌山精化製品ジ- α -トリルグアニジン：大内新興化学製品ノクセラードT

2-メルカプトベンツイミダゾール：大内新興化学製品ノクラックMB

2-メルカプトメチルベンツイミダゾール：大内新興化学製品ノクラックMMB

トリブチルチオ尿素：大内新興化学製品ノクラックTB 20 TU

トリス(ノニルフェニル)ホスファイト：大内新興化学製品ノクラックTNP2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)] *

* フェニル]ヘキサフルオロプロパン：和歌山精化製品

4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン：

10 三井化学製品ビスアニリン-P

ヘキサメチレンジアミンカーバメート：NOK製品ケミノックスAC-6

N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン：デュボン製品DIAK#3

ジカテコールボレートのジ- α -トリルグアニジン塩：大内新興化学製品ノクセラードPR

N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド：大内新興化学製品ノクセラードCZ

N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド：大内新興化学製品ノクセラードMSA

エチレンビスステアロアミド：ライオンアクゾ製品アーマワックスEBS

【手続補正書】

【提出日】平成10年9月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 加硫剤としての多官能性イソシアネート化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類が配合された請求項1または2記載のアクリル系エラストマー組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】 その組成物の加硫系としては、(1)多官

能性イソシアネート化合物-グアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類、あるいは(2)ジアミン化合物-グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩よりなる加硫剤-加硫促進剤の組合せが用いられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】 多官能性ポリイソシアネート化合物加硫剤と併用される加硫促進剤としては、グアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類の少くとも一種が用いられる。グアニジン類としては、後記の如きものが用いられる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年1月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】アクリル系エラストマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基含有アクリル系エラストマーにメルカプトベンツイミダゾール類を配合してなるアクリル系エラストマー組成物。

【請求項2】カルボキシル基含有アクリル系エラストマーが脂肪族不飽和ジカルボンモノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマーである請求項1記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項3】加硫剤としての多官能性イソシアネート化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類が配合された請求項1または2記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項4】加硫剤としてのジアミン化合物および加硫促進剤としてのグアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩が配合された請求項1または2記載のアクリル系エラストマー組成物。

【請求項5】請求項1、2、3または4記載のアクリル系エラストマー組成物の加硫物よりなるシール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル系エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、圧縮永久歪特性にすぐれたシール材などを与え得るアクリル系エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、家電、各種機械等の諸分野における技術進行に伴ない、これらの関連部品に使用されるゴム材料について要求される特性も多岐にわたっている。耐熱性、耐寒性および耐油性が同時に要求される用途に用いられているアクリル系エラストマーについても、特にガスケット、Oリング、パッキン等のシール材料として用いられる場合には、圧縮永久歪特性に対する要求が年々高まってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は先に、常態物性、耐熱性、圧縮永久歪特性などを低下させることなく、耐スコーチ性を改善せしめるために、カルボキシル基含有アクリル系エラストマーに、加硫剤としての多官能性イソシアネート化合物および加硫促進剤としてのグ

アニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類を配合したアクリル系エラストマー組成物(特願平9-279958号)あるいは耐スコーチ安定性および圧縮永久歪特性を改善せしめるために、不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマーに、ジアミン化合物加硫剤、グアニジン化合物加硫促進剤およびベンゾチアゾリルスルフェンアミド系化合物加硫促進剤を配合したアクリル系エラストマー組成物(特願平9-316300号)をそれぞれ提案している。

【0004】本発明の目的は、アクリル系エラストマー組成物であって、その圧縮永久歪特性を更に改善せしめたものを提供することにある。

【0005】[課題を解決するための手段]かかる本発明の目的は、カルボキシル基含有アクリル系エラストマーにメルカプトベンツイミダゾール類を配合したアクリル系エラストマー組成物によって達成される。

【0006】その組成物の加硫系としては、(1)多官能性イソシアネート化合物-グアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類、あるいは(2)ジアミン化合物-グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩よりなる加硫剤-加硫促進剤の組合せが用いられる。

【0007】

【発明の実施の形態】カルボキシル基を架橋サイトとするアクリル系エラストマーは、アルキルアクリレートおよびアルコキシアルキルアクリレートの少くとも一種を主成分とし、これにカルボキシル基含有不飽和化合物を共重合させたものである。

【0008】アルキルアクリレートとしては、炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-またはイソブチルアクリレート、n-またはイソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等が用いられ、耐寒性および耐油性のバランスの上からエチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好んで用いられる。

【0009】アルコキシアルキルアクリレートとしては、炭素数2~8のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキルアクリレート、例えばメトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート等が用いられ、耐寒性および耐油性のバランスの点からは2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが好んで用いられる。

【0010】これらのアルキルアクリレートまたはアルコキシアルキルアクリレートは、モノマー混合物中約20

～99.9重量%、好ましくは約40～99重量%の割合で共重合反応に用いられ、共重合反応の重合率が約90%以上であるので、モノマー混合割合がほぼ共重合割合となる。

【0011】カルボキシル基含有不飽和化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸またはモノメチルマレエート、モノエチルマレエート、モノ-*n*-ブチルマレエート、モノイソブチルマレエート、モノ-*n*-ブチルマレエート、モノイソブチルマレエート、モノメチルフマレエート、モノエチルフマレエート、モノブチルフマレエート、モノイソブチルマレエート、モノ-*n*-ブチルフマレエート、モノメチルイタコネート、モノエチルイタコネート、モノブチルイタコネート、モノ-*n*-ブチルイタコネート、モノメチルシトラコネート、モノエチルシトラコネート、モノブチルシトラコネート、モノイソブチルシトラコネート、モノ-*n*-ブチルシトラコネート、モノイソブチルシトラコネート等の脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルが用いられ、好ましくはモノ-*n*-ブチルマレエート、モノエチルフマレエート、モノ-*n*-ブチルフマレエートが用いられる。これらのカルボキシル基含有不飽和化合物は、モノマー混合物中約0.1～15重量%、好ましくは約1～10重量%の割合で用いられ、共重合せしめる。これ以下の共重合割合では、加硫が不十分となって、圧縮永久歪特性が低下するようになり、一方これ以上の割合で共重合させると、スコーチし易くなる。

【0012】脂肪族不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリル系エラストマー中には、その特性を阻害しない範囲内(約30重量%以下)で、他のビニルまたはオレフィン単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ブタジエン、イソプレン、ビベリレン(1,3-ペンタジエン)、1,4-ペンタジエン等を共重合させることもできる。

【0013】また、必要に応じて、混練加工性、押出加工性などを改善する目的で、多官能性不飽和単量体またはオリゴマー、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジア

クリレート、グリセリンジメタクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等を、約1重量%以下共重合反応に供することもできる。

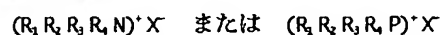
【0014】第1の加硫系にあっては、これらの各成分の共重合体であるアクリル系エラストマーに、多官能性イソシアネート化合物加硫剤および加硫促進剤が添加される。

【0015】多官能性イソシアネート化合物としては、例えば α -トルイレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリス(*p*-イソシアネートフェニル)チオホスファイト、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、クロロフェニルジイソシアネート、ジメトキシジフェニルジイソシアネート、ジメチルジフェニレンジイソシアネート、テトラメチルジフェニレンジイソシアネート、ジフェニルジフェニレンジイソシアネート、ジクロロジフェニレンジイソシアネート、ジメトキシジフェニレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、 N,N' -(4,4'-ジメチル-3,3'-ジフェニルジイソシアネート)ウレジオン、4,4',4"-トリメチル-3,3',3"-トリイソシアネート-2,4,6-トリフェニルシアヌレート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ブロックドイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0016】これらの多官能性イソシアネート化合物は、少なくとも一種がアクリル系エラストマー100重量部当たり約0.1～10重量部、好ましくは約0.2～5重量部の割合で用いられる。使用割合がこれ以下では十分なる圧縮永久歪特性が得られず、一方これより多い割合で用いられると、常態物性や耐熱性が低下するようになる。

【0017】多官能性イソシアネート化合物加硫剤と併用される加硫促進剤としては、グアニジン類、4級オニウム塩類、3級アミン類または3級ホスフィン類の少なくとも一種が用いられる。グアニジン類としては、後記の如きものが用いられる。

【0018】4級オニウム塩は、次のような一般式で表わされる。



$R_1 \sim R_4$:炭素数1～25のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内2～3個がNまたはPと共に複素環構造を形成することもある。

X^- : Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $ROSO_2^-$ 、 CO_3^{--} 等のアニオン

【0019】具体的には、テトラブチルアンモニウムブ

ロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルクロライド、テトラエチルアイオダイド、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジウムブロマイド、セチルピリジウムサルフェート、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアンモニウムボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムクロライド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩類、またはテトラフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェート等の4級ホスホニウム塩類が用いられる。

【0020】3級アミン類としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジメチルラウリルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルベンジリアミン、トリフェニルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレントトラミン、1,8-ジアザ-ビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン、ピリジンおよびその置換体、ピロールおよびその置換体、メチルモルホリン、エチルモルホリン、ジメチルピペラジン、ジエチルピペラジン等が用いられる。

【0021】また、3級ホスフィンとしては、例えばトリフェニルホスフィン、トリ(メチルフェニル)ホスフィン等が用いられる。

【0022】これらの加硫促進剤は、アクリル系エラストマー100重量部当たり約0.5~15重量部、好ましくは約1~10重量部の割合で用いられる。使用割合がこれより少ないと、加硫が不十分となって圧縮永久歪特性が低下するようになり、一方これよりも多い割合で用いられても加硫が阻害され、圧縮永久歪特性が低下するようになる。

【0023】第2の加硫系にあっては、カルボキシル基含有アクリル系エラストマーには、ジアミン化合物加硫

剤および加硫促進剤が配合される。

【0024】ジアミン化合物加硫剤としては芳香族ジアミン化合物が好ましく、例えば4,4'-メチレンジアニリン、*m*-フェレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、*p*-フェレンジアミン、*p,p'*-エチレンジアニリン、4,4'-(*p*-フェレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4'-(*m*-フェレンジイソプロピリデン)ジアニリン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が用いられ、好ましくは*p*-ジアミノ置換体が用いられる。これらの芳香族ジアミン化合物以外にも、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンベンゾエート塩、*N,N'*-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン、ジアミノ変性シロキサン等の脂肪族ジアミン化合物、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン-シンナムアルデヒド付加物等の脂環状ジアミン化合物あるいはジアミン変性ポリシロキサン等を用いることもできる。

【0025】これらのジアミン化合物加硫剤の少くとも一種は、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当たり約0.1~5重量部、好ましくは約0.2~4重量部、更に好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。この割合がこれより少ないと加硫が不十分となって、圧縮永久歪特性の改善効果が得られず、一方これ以上の割合で用いられるとスコッチし易くなる。

【0026】ジアミン化合物加硫剤と併用される加硫促進剤としては、グアニジン類、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5またはこれらの塩類が用いられる。グアニジン類としては、例えばグアニジン、アミノグアニジン、1-フェニルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラエチルグアニジン、1-ベンジル-2,3-ジメチルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、*n*-デシルグアニジン、メチロールグアニジン、ジメチロールグアニジン、シアノグアニジン、1,6-グアニジノヘキサン、グアニル尿素、ピグアニジド、1-*o*-トリルピグアニド、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニル塩等が用いられ、好ましくはジフェニルグアニジン、1-*o*-トリルグアニジンが用いられる。

【0027】これらの加硫促進剤の少くとも一種は、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.3~6重量部、更に好ましくは約0.5~4重量部の割合で用いられる。この割合がこれより少ないと加硫が不十分となって圧縮永久歪特性が低下するようになり、一方これ以上の割合で用いられても加硫が阻害され、十分なる圧縮永久歪特性が得られなくなる。

【0028】本発明に係るアクリル系エラストマー組成物の特徴成分であるメルカプトベンツイミダゾール類としては、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトメチルベンツイミダゾール等が挙げられ、これらはカルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。使用割合がこれよりも少ないと、目的とする圧縮永久歪特性の改善効果が得られず、一方これ以上の割合で用いられても格別効果が上らず、不経済になる。

【0029】以上の各成分に加えて、カルボキシル基含有アクリル系エラストマー100重量部当り、老化防止剤が約0.5~5重量部の割合で、また滑剤が約0.1~5重量部の割合で配合されて用いられることが好ましい。老化防止剤としては、例えば4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等によって代表されるアミン系または2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)等によって代表されるフェノール系のものが好んで用いられる。また、滑剤としては、ステアリン酸、リン酸エステル化合物、有機シリコン化合物、高級脂肪酸エステル、モノアミド型高級脂肪酸等が用いられる。

【0030】以上の各成分を含有するアクリル系エラストマー組成物中には、更に補強剤、充填材、安定剤、可塑剤、加工助剤等が必要に応じて添加され、組成物の調製は、オープンロール、バンバリーミキサ、ニーダ等の混練機を用いて行われる。調製された組成物は、約150~200°Cで約1~30分程度行われるプレス加硫および約150~180°Cで約1~16時間程度行われるオープン加硫(二次加硫)によって加硫される。その加硫成形は、圧縮成形法、射出成形法、トランスファ成形法などによって行わ*

＊れる。

【0031】

【発明の効果】本発明に係るアクリル系エラストマー組成物は、圧縮永久歪特性の点ですぐれており、また耐金属腐食性の点でも問題がないので、ガスケット、Oリング、パッキン、オイルシール等のシール材または各種ホース等の加硫成形材料として有効に用いることができる。特に、小線径のシール材にあっても、良好な圧縮永久歪特性を示すことが特筆される。

【0032】本発明のアクリル系エラストマー組成物の特徴的な成分であるメルカプトベンツイミダゾール類は、ゴム工業では老化防止剤として用いられていることは周知である。しかしながら、その作用は、高温下で発生する各種ラジカルによる酸化の防止あるいは発生する過酸化物の安定化に寄与し、老化前後の破断時強度や破断時伸びの変化を抑制することにある。本発明においては、メルカプトベンツイミダゾール類をカルボキシル基含有アクリルエラストマーに配合したとき、その加硫物の圧縮永久歪特性を改善し得るという全く新たな知見に基いている。

【0033】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0034】参考例1

温度計、攪拌機、窒素ガス導入管および減圧装置を備えたセバラブルフラスコ中に、水150部(重量、以下同じ)、ラウリル硫酸ナトリウム5.5部ならびにエチルアクリレート10部、n-ブチルアクリレート46部、2-メトキシエチルアクリレート40部およびモノエチルマレエート4部よりなる単量体混合物100部を仕込み、脱気および窒素ガス置換をくり返して系内の酸素を十分に除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部および第3ブチルヒドロパーオキシサイド0.005部を加え、室温条件下で重合反応を開始させ、重合転化率が90%に達する迄反応を継続した。得られた水性ラテックスを塩化ナトリウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥して、モノエチルマレエート共重合アクリルエラストマー(アクリルエラストマーA)を得た。

【0035】

実施例1

アクリルエラストマーA	100部
ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
FEFカーボンブラック	65部
ヘキサメチレンジイソシアネート	1部
ジ- α -トリルグアニジン	4部
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1部

以上の各配合成分をオープンロールで混練し、得られた組成物について180°C、8時間のプレス加硫および175°C、4時間のギヤオープン中での二次加硫を行った。

【0036】得られたOリング(径3.5mm)について、JIS

K-6301に準じて150°C、70時間、25%圧縮の条件下での圧縮永久歪を測定した。

【0037】比較例1

実施例1において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾ

ールが用いられなかった。

【0038】実施例2～4、比較例2～4

実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

* ミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が用いられた。なお、実施例2および比較例2では、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン量が3部に変更された。

表1

配合成分(部)	実-2	比-2	実-3	比-3	実-4	比-4
ヘキサメチレンジイソシアネート	0.6	0.6	0.6	0.6		
ジメチルジフェニレンジイソシアネート					0.8	0.8
ジ- α -トリルグアニジン					2	2
ジメチルベンジルアミン	1	1				
セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド			3	3		
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1		1		1	

【0039】以上の各実施例および対応する各比較例に ※る。

ついで、圧縮永久歪の測定結果は、次の表2に示され ※

表2

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
1	25	1	29
2	19	2	23
3	21	3	26
4	20	4	24

【0040】実施例5～7、比較例5～8

実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が ★

★用いられた。なお、比較例6では、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン量が3部に変更された。

表3

配合成分(部)	実施例			比較例			
	5	6	7	5	6	7	8
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ジ- α -トリルグアニジン	2	2	2	2	2	2	2
エチレンビスステアロアミド	1	1	1			1	1
2-メルカプトベンツイミダゾール	1	2					
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール			1				
トリブチルチオ尿素						1	
トリス(ノニルフェニル)ホスファイト							1

【0041】以上の実施例5～7および比較例5～8につ ☆ ☆ついで、圧縮永久歪の測定結果は、次の表4に示される。

表4

例	圧縮永久歪(%)
実施例5	12
＃ 6	11
＃ 7	12
比較例5	17
＃ 6	18
＃ 7	20
＃ 8	18

【0042】実施例8～16

実施例1において、アクリルエラストマーA、ステアリン酸、4,4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

◆ ミンおよびFEFカーボンブラック以外に、次の各成分が用いられた。

表5

実施例

配合成分(部)	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	1	0.7	0.7					1	1
ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン		2	2	2	2	0.5	0.5		
2-メルカプトメチルベンツイミダゾール	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル]ヘキサフルオロプロパン				2					
4,4'-(<i>p</i> -フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリン					1.2				
ヘキサメチレンジアミンカーバメート						1			
N,N-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサン ジアミン							1		
ジカテコールボレートのジ- <i>o</i> -トリル グアニジン塩								3.9	
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル スルフェンアミド		0.5							0.5
N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリル スルフェンアミド				1					
1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7		0.2							
1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5									0.2

【0043】比較例9

実施例8において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0044】比較例10

実施例9において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0045】比較例11

実施例10において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0046】比較例12

実施例11において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0047】比較例13

実施例12において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

*【0048】比較例14

実施例13において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0049】比較例15

実施例14において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0050】比較例16

実施例15において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0051】比較例17

実施例16において、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0052】以上の実施例8~16および対応する比較例9~17についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表6に示される。

表6

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
8	17	9	21
9	13	10	18
10	12	11	19
11	11	12	17
12	11	13	16
13	20	14	25
14	20	15	26
15	19	16	24
16	18	17	23

【0053】参考例2~9

次の表7に示されるような割合の単量体混合物100部を用い、参考例1と同様の共重合反応を行ない、不飽和ジカ

※ルボン酸モノアルキルエステル共重合アクリルエラストマー(アクリルエラストマーB~I)を得た。

表7

参考例

	2	3	4	5	6	7	8	9
[単量体混合物:部]								
エチルアクリレート	47.5	41	41	47	45	65.5	30	
n-ブチルアクリレート	30	30	30	30	30	32		47.5
2-メトキシエチルアクリレート	20	20	20	20	22.5		67	50
スチレン			3					
モノエチルフマレート	2.5							
モノn-ブチルフマレート					2.5	2.5	3	2.5
モノエチルマレエート		9						
モノn-ブチルマレエート			6					
モノメチルイタコネート				3				
[アクリルエラストマー]								
略号	B	C	D	E	F	G	H	I

【0054】

実施例17

アクリルエラストマーB	100部
ステアリン酸	1部
4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2部
FEFカーボンブラック	65部
N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン	1部
ジ-o-トリルグアニジン	4部
2-メルカプトベンツイミダゾール	1部

【0055】以上の各配合成分を用い、実施例1と同様に、混練、加硫および圧縮永久歪の測定が行われた。

【0056】比較例18

実施例17において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0057】実施例18

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーCが用いられた。

【0058】比較例19

実施例18において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0059】実施例19

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーDが用いられた。

【0060】比較例20

実施例19において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0061】実施例20

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーEが用いられた。

【0062】比較例21

実施例20において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0063】実施例21

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーFが用いられた。

【0064】比較例22

実施例21において、2-メルカプトベンツイミダゾールが

用いられなかった。

【0065】実施例22

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーGが用いられた。

【0066】比較例23

実施例22において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0067】実施例23

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、アクリルエラストマーHが用いられた。

【0068】比較例24

実施例23において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0069】実施例24

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りにアクリルエラストマーIが、またN,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミンの代りに4,4'-ジアミノジフェニルエーテルがそれぞれ同量用いられた。

【0070】比較例25

実施例24において、2-メルカプトベンツイミダゾールが用いられなかった。

【0071】実施例25

実施例17において、アクリルエラストマーBの代りに、エチレン-アクリル酸エステル-マレイン酸モノエステル系3元共重合体(デュボン社製品Vamac HC)が同量用いられた。

【0072】比較例26

実施例25において、2-メルカプトベンツイミダゾールが

用いられなかった。

* 18～26についての圧縮永久歪の測定結果は、次の表8に

【0073】以上の実施例17～25および対応する比較例* 示される。

表8

実施例	圧縮永久歪(%)	比較例	圧縮永久歪(%)
17	17	18	21
18	20	19	25
19	18	20	21
20	16	21	20
21	15	22	20
22	13	23	18
23	14	24	19
24	18	25	22
25	20	26	26

【0074】注)

4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン：大内新興化学製品ノクラックCD
 FEFカーボンブラック：東海カーボン製品シートGS
 O
 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル：和歌山精化製品
 ジ- α -トリルグアニジン：大内新興化学製品ノクセラードT
 2-メルカプトベンツイミダゾール：大内新興化学製品ノクラックMB
 2-メルカプトメチルベンツイミダゾール：大内新興化学製品ノクラックMMB
 トリブチルチオ尿素：大内新興化学製品ノクラックTBTU
 トリス(ノニルフェニル)ホスファイト：大内新興化学製品ノクラックTNP

2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン：和歌山精化製品
 4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン：三井化学製品ビスアニリン-P
 ヘキサメチレンジアミンカーバメート：NOK製品ケミノックスAC-6
 N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン：デュポン製品DIAK#3
 ジカテコールボレートのジ- α -トリルグアニジン塩：大内新興化学製品ノクセラードPR
 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド：大内新興化学製品ノクセラードCZ
 N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド：大内新興化学製品ノクセラードMSA
 エチレンビスステアロアミド：ライオンアクゾ製品アーモワックスEBS

